

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑥1

Int. Cl..

C 08 g, 22/44

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑦2

Deutsche Kl.: 39 b5, 22/44

⑩

# Offenlegungsschrift 2 153 086

⑪

Aktenzeichen: P 21 53 086.9

⑫

Anmeldetag: 25. Oktober 1971

⑬

Offenlegungstag: 27. April 1972

Ausstellungsriorität: —

⑯0

Unionspriorität

⑯1

Datum: 26. Oktober 1970

⑯2

Land: V. St. v. Amerika

⑯3

Aktenzeichen: 084181

⑯4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung kalthärtender Polyätherurethanschaumstoffe

⑯5

Zusatz zu: —

⑯6

Ausscheidung aus: —

⑯7

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. von, Dr.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

⑯8

Als Erfinder benannt: Morehouse, Edward Lewis, New City, N.Y. (V. St. A.)

DT 2153 086

DR. ING. F. WUESTHOFF  
DIPL. ING. G. PULS  
DR. E. v. PECHMANN  
DR. ING. D. BEHRENS  
PATENTANWÄLTE  
**Dipl. Ing. R. Goetz**

2153086

8 MÜNCHEN 30  
SCHWEIGERSTRASSE 2  
TELEFON (0811) 66 20 51  
TELEGRAMME:  
PROTECTPATENT MÜNCHEN

1A-39 749

B e s c h r e i b u n g  
zu der Patentanmeldung

UNION CARBIDE CORPORATION, 270, Park Avenue, New York,  
N.Y. 10 017, USA

betreffend:

"Verfahren zur Herstellung kalthärtender Polyätherurethan-  
schaumstoffe"

Die Erfindung betrifft hochelastische kalthärtende Polyätherurethanschaumstoffe und insbesondere die Verwendung bestimmter oberflächenaktiver Organosilicium-Blockcopolymersate bei der Herstellung solcher Schaumstoffe.

Die Bildung jedes Polyurethanschaumstoffs hängt in erster Linie von der Reaktion zwischen einem Polyol und einem Isocyanat in Gegenwart von Blähmitteln ab. Die üblichen Polyurethanschaumstoffe sind warmgehärtete Schaumstoffe. Bei warmgehärteten Schaumstoffen reicht, unabhängig davon, ob Rohplatten oder Formstücke hergestellt werden, die Reaktionsgeschwindigkeit und die durch die exotherme Reaktion zwischen dem Polyol und dem Isocyanat erzeugte Wärme aus, den Mittelteil des Schaumstoffstücks zu härten. Die Oberflächentemperatur des Schaumstoffs steigt jedoch gewöhnlich

209818/1135

nicht ausreichend hoch, um die Außenseiten schnell zu härten. Demzufolge ist es im allgemeinen erforderlich, äußere Wärme in irgend einer Weise anzuwenden, um das Härten schnell zu vervollständigen und eine Klebrigkei t der Oberfläche zu verhüten. Das allgemeine Verfahren besteht darin, den Schaumstoff noch in der Form bei Temperaturen von 100 bis 150°C in einem Infrarotofen etwa 10 bis 30 min lang nachzuhärten.

In letzter Zeit wurden kalthärtende Polyurethanschaumstoffe entwickelt, wobei versucht wurde, die exotherme Reaktions-temperatur zu erhöhen und allgemein den gesamten Gelierungsprozeß schneller zu gestalten. Dies wird durch Verwendung von Polyolen bewerkstelligt, die eine erhebliche Menge primärer Hydroxylgruppen aufweisen. Kalthärtender Polyurethanschaumstoff wird auch als hochelastischer Schaumstoff bezeichnet.

Die Technologie der Kalthärtung bietet dem Hersteller viele potentielle und wirkliche wirtschaftliche Vorteile. Z.B. ist wegen der schnelleren Härtungsdauer die gesamte Verarbeitungszeit kürzer und es kann mehr Schaumstoff je Tag hergestellt werden, wodurch der Kapitalaufwand erheblich gesenkt wird. Außerdem sind die Eigenschaften von kaltgehärtetem Polyurethanschaumstoff im Gegensatz zu denen von warmgehärtetem Polyurethanschaumstoff sehr ähnlich denjenigen von Latex-Schaumstoffen. Schließlich ergibt im Gegensatz zu heiß gehärtetem Polyurethanschaumstoff der kaltgehärtete Polyurethanschaumstoff in charakteristischer Weise bessere Elastizitätswerte, höhere SAC-Faktoren (d.h. Belastbarkeitseigenschaften, die in bezug zur Bequemlichkeit bei der Anwendung für Polsterzwecke stehen), überlegene Ermüdungsfestigkeit beim Biegen und eine geringere Entflammbarkeit.

Wegen der hohen Reaktivität von kalthärtenden Systemen stabilisieren sich die Schaumstoffe allgemein selbst oder fast selbst und können im allgemeinen ohne Verwendung von Stabilisatoren erhalten werden. Jedoch verbleiben immer noch verschiedene Nachteile bezüglich der Technologie des Kalthärtens. Z.B. ist ohne Verwendung eines Mittels zur Regelung der Zellengröße der kaltgehärtete Polyurethanschaumstoff von grober Struktur, häufig nicht gleichmäßig und kann Löcher enthalten. Außerdem hat der Schaumstoff eine Neigung, abzusitzen und kann sogar zusammenbrechen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile überwunden werden können und daß flexible kalthärtende Polyätherurethanschaumstoffe, die hoch elastisch sind, erfindungsgemäß hergestellt werden können, wenn bestimmte oberflächenaktive Siloxan-Blockcopolymerisate zusammen mit bestimmten organischen Polyolen verwendet werden, wie im folgenden näher erläutert wird.

Die Erfindung basiert teilweise auf dem Befund, daß bestimmte niedermolekulare oberflächenaktive Siloxan-Blockcopolymerisate verwendet werden können, um die Gleichmäßigkeit der Zellen bei kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffen einzustellen, wobei wenig oder keine Schrumpfung auftritt und keine schwerwiegenden nachteiligen Wirkungen auf die Elastizität des Schaumstoffs und dessen Festigkeit gegen Entflammung auftreten. Außerdem werden Fehlstellen oder Löcher im Schaumstoff vermieden oder wenigstens stark vermindert und die Zellenstruktur des kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffs ist ebenfalls viel gleichmäßiger und feiner als es der Fall ist, wenn kein oberflächenaktives Mittel verwendet wird.

Dieser Befund ist überraschend, weil nicht alle oberflächenaktiven Siloxan-Blockcopolymerisate verwendet werden können. Z.B. stellen relativ hochmolekulare oberflächen-

aktive Siloxanverbindungen, die gute Stabilisatoren für übliche flexible heißhärtende Polyurethanschaumstoffe sind, bei kalthärtenden Systemen nicht zufrieden, weil sie eine Schrumpfung des Schaums und einen schwerwiegenden Elastizitätsverlust bei Mengen des oberflächenaktiven Mittels verursachen, bei denen eine Verbesserung der Zellenstruktur auftritt. Versuche, die Konzentration des oberflächenaktiven Mittels bei derartigen üblichen hochmolekularen oberflächenaktiven Siloxanverbindungen zu senken, um das Schrumpfen des Schaumstoffs zu verbessern, führen lediglich dazu, daß jeder mögliche Gewinn der verbesserten Zellenstruktur bei dem richtigen Konzentrationsgrad zerstört wird. Außerdem ist bei den erfindungsgemäß verwendeten bestimmten oberflächenaktiven Siloxan-Blockcopolymerisaten eine viel niedrigere Entflammbarkeit des Schaumstoffs erzielbar, als dies bei den hochmolekularen Siloxan-Stabilisatoren üblicher warmhärtender flexibler Schaumstoffe der Fall ist. Außerdem wurde gefunden, daß das Zerdrücken der kalthärtenden Polyurethanschaumstoffe, was eine übliche technische Maßnahme ist, die Brauchbarkeit der Siloxan-Blockcopolymerivate, die erfindungsgemäß als oberflächenaktive Mittel verwendet werden, noch ausdehnen kann.

Z.B. kann das Zerdrücken der gleichmäßigen, feinzelligen, nicht schrumpfenden, kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffe, die durch erfindungsgemäß brauchbare oberflächenaktive Siloxan-Blockcopolymerivate stabilisiert sind, eine höhere Elastizität ergeben, als es der Fall bei entsprechenden unzerdrückten Schaumstoffen ist. Wenn demgegenüber oberflächenaktive Siloxan-Blockcopolymerivate mit Zusammensetzungen außerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs verwendet werden, sind die Porositätswerte der Schaumstoffe so niedrig, daß selbst die zerdrückten Schaumstoffe durch Schrumpfung schwer deformiert werden.

Es ist daher Ziel der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung kalthärtender Polyätherurethanschaumstoffe zu schaffen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung von Zubereitungen, die zur Verwendung bei der Herstellung eines gleichmäßigen, hoch elastischen, kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffs geeignet sind. Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden im folgenden dargelegt.

Die Erfindung ist insbesondere teilweise auf ein Verfahren zur Herstellung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen gerichtet, wobei ein Reaktionsgemisch umgesetzt und verschäumt wird, das aus

- a) einem organischen Polyol, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (A) einem Polyäthertriol, das wenigstens 40 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält und ein Molekulargewicht von etwa 2 000 bis etwa 8 000 hat und (B) ein Gemisch dieses Polyäthertriols und anderen Polyäthern mit durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen, wobei das Polyäthertriol im Gemisch wenigstens 40 Gew.-% des gesamten Polyolgehalts ausmacht,
- b) einem Polyisocyanat, wobei das organische Polyol und das Polyisocyanat im Gemisch in überwiegender Menge und der relativen Menge, die zur Bildung des Urethans benötigt wird, vorliegt,
- c) ein Blähmittel in geringerer, zur Verschäumung des Reaktionsgemisches ausreichender Menge,
- d) einer zur Herstellung des Urethanschaumstoffs aus dem organischen Polyol und dem Polyisocyanat ausreichenden katalytischen Menge eines Katalysators und

BAD ORIGINAL

1000137113

e) einer kleineren Menge eines oberflächenaktiven Siloxan-Blockcopolymerisats mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 4 000, einem Siloxangehalt von etwa 25 bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisatgewicht, und einem Oxyäthylengehalt von wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Copolymerisat vorliegenden Oxyalkylengruppen, besteht.

Dieses Verfahren besteht also nicht/darin, daß ein Einzelbestandteil der genannten Art verwendet wird, sondern daß natürlich auch verschiedene Kombinationen möglicher Bestandteilgemische verwendet werden können. Beispielsweise kann außer der Verwendung eines einzelnen Bestandteils der genannten Art gegebenenfalls ein Gemisch von Triolen, von Polyisocyanaten, ein Gemisch von Blähmitteln, ein Gemisch von Katalysatoren und/oder ein Gemisch von Siloxan-Blockcopolymerisaten verwendet werden. Es könnte auch das als Ausgangsmaterial verwendete Gemisch aus Triol-Polyäther aus einem einzelnen Triol und aus einem Gemisch von Polyäthern, einem Gemisch von Triolen und einem einzelnen Polyäther oder einem Gemisch aus ein oder mehr Triolen und zwei oder mehr Polyäthern bestehen.

Die Siloxan-Blockcopolymerivate, die als oberflächenaktive Mittel erfindungsgemäß verwendet werden, sind durch bestimmte Molekulargewichte, Siloxangehalte und Oxyäthylengehalte gekennzeichnet. Unter der Voraussetzung, daß die Copolymerivate diesen Beschränkungen entsprechen, können sie irgend eine der vielfachen Strukturen und Substituenten aufweisen und erfindungsgemäß immer noch wirksam sein. Im folgenden wird unter Berücksichtigung dieser Qualifizierung eine detaillierte Beschreibung einiger der brauchbaren Siloxan-Blockcopolymerivate gegeben.

Die erfindungsgemäß brauchbaren Siloxan-Blockcopolymerivate

sind solche Copolymerisate, die Siloxanteile oder -blöcke aufweisen, die hauptsächlich aus Siloxangruppen der Formel:



bestehen, in der b einen Wert von 1 bis 3 einschließlich hat und R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine Gruppe  $-R'-(R'')_n-X$  ist, in der R' eine zweiwertige, unmittelbar an das Siliciumatom gebundene organische Gruppe, R'' eine Oxyalkylengruppe, X eine einwertige organische kettenabbrechende Gruppe und n 0 oder eine ganze Zahl bedeuten. Die Gruppen R, R', R'' und X und die Werte von n und b können in jeder Gruppe, in jedem Block oder in jedem Teil des Copolymerisats gleich oder verschieden sein. Jedoch muß jeder Siloxanteil des Copolymerisats (1) wenigstens eine Gruppe der Formel I enthalten, in der wenigstens eine Gruppe R eine Gruppe  $-R'-(R'')_n-X$  ist und (2) wenigstens eine Gruppe der Formel I, in der b gleich 2 ist und beide Gruppen R einwertige Kohlenwasserstoffreste sind.

Beispiele der einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen R in Formel I sind Alkylgruppen (z.B. Methyl-, Äthyl-, Iso-propyl-, Octyl-, Dodecyl-, Octadecyl- oder Eicosylgruppen); Alkenylgruppen (z.B. Vinyl- und Allylgruppen); Cycloalkenylgruppen (z.B. die Cyclohexenylgruppe); Arylgruppen (z.B. Benzyl- oder Phenyläthylgruppen); Alkarylgruppen (z.B. Tollyl- oder n-Hexylphenylgruppen) und Cycloalkylgruppen (z.B. die Cyclohexylgruppe). Gegebenenfalls können diese Gruppen Substituenten, wie Halogenatome u.dgl. enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Kohlenwasserstoffreste 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

Die Struktur der zweiwertigen organischen Gruppe R'' in Formel (I) hängt von der Reaktionsweise bei der Herstellung der Siloxan-Blockcopolymerisate ab. Derartige Copolymerisate

209818 / 1135

BAD ORIGINAL

können durch eine der vielen möglichen Reaktionen hergestellt werden, wobei verschiedene zweiwertige organische Gruppen erzeugt werden, die den Siloxanteil an den Teil  $-R'-(R'')_n-X$  des Copolymerisats binden. Diese Verfahren sind z.B. die Umsetzung eines Siloxans mit einer organischen Verbindung, wie Alkoholen, Polyäthern, olefinisch ungesättigten Verbindungen u.dgl. Typische derartige Reaktionen sind die folgenden:

- (a)  $\equiv \text{SiOR}^3 + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiOC} \equiv + \text{R}^3\text{OH}$
- (b)  $\equiv \text{SiOC}-\text{R}^3 + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiOC} \equiv + \text{HOC}-\text{R}^3$
- (c)  $\equiv \text{SiH} + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiOC} \equiv + \text{H}_2$
- (d)  $\equiv \text{SiX} + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiOC} + \text{HX}$
- (e)  $\equiv \text{SiOH} + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiOC} \equiv + \text{H}_2\text{O}$
- (f)  $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC} \equiv$
- (g)  $\equiv \text{SiH} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC} \equiv \longrightarrow \equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OC} \equiv$
- (h)  $\equiv \text{SiRHal} + \text{MOC} \equiv \longrightarrow \equiv \text{SiROC} \equiv + \text{MHal}$
- (i)  $\equiv \text{SiRNCO} + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiRNHCOC} \equiv$
- (j-1)  $\equiv \text{COH} + \text{OCNRCNCO} \longrightarrow \equiv \text{COOCNHRNCO}$
- (j-2)  $\equiv \text{SiRNH}_2 + \text{OCNRCNHCOC} \equiv \longrightarrow \equiv \text{SiRNHCONHRNCOOC} \equiv$
- (k)  $\equiv \text{SiRNH}_2 + \text{ClCOCH}_2^- \longrightarrow \equiv \text{SiRNHCOC} \equiv + \text{HCl}$
- (l)  $\equiv \text{SiRCOCl} + \text{HOCl} \longrightarrow \equiv \text{SiRCOOC} \equiv + \text{HCl}$
- (m-1)  $\equiv \text{COOCCl} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} \longrightarrow \equiv \text{COOCOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
- (m-2)  $\equiv \text{SiH} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOOCCl} \longrightarrow \equiv \text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOOC} \equiv$
- (n)  $\equiv \text{SiCl} + \text{HSC} \equiv \longrightarrow \equiv \text{Si-S-C} \equiv + \text{HCl}$
- (o)  $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \equiv \text{SiCl} + \text{HNC} \equiv \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \equiv \text{Si-N-C} \equiv \end{array} + \text{HCl}$

In diesen Gleichungen (a) bis (o) bedeutet  $R^3$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise eine Alkyl- oder Arylgruppe, X ein Halogenatom oder eine Aminogruppe, wie  $NH_2$ ,  $NHR^2$  und  $NR_2^2$ , wobei  $R^2$  ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, Hal ein Halogenatom, d.h. Brom, Chlor, Fluor oder Jod, M ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, Me eine Methylgruppe und R einen zweiseitigen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten aliphatischen Rest bedeutet, ausgenommen Gleichung (j-2), wobei R vorzugsweise eine Arylengruppe oder eine alkylsubstituierte Arylengruppe ist.

Diese Gleichungen dienen auch zur Erläuterung der verschiedenen Arten von zweiseitigen organischen Gruppen  $R'$  in Formel I. Vorzugsweise ist die zweiseitige organische Gruppe eine Gruppe  $-OC_aH_{2a}-$ , wobei a eine ganze Zahl ist und das Sauerstoffatom unmittelbar an das Siliciumatom gebunden ist oder, noch mehr bevorzugt, ist die zweiseitige Gruppe eine zweiseitige Kohlenwasserstoffgruppe, die direkt an das Siliciumatom gebunden ist, wie im folgenden näher erläutert wird.

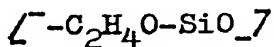
Die obigen Gleichungen stellen an sich bekannte Verfahren dar. Vorzugsweise werden Siloxan-Blockcopolymerisate gemäß der Erfindung durch die bekannte durch Platin katalysierte Addition eines Hydrosiloxans an einen olefinisch ungesättigten Äther oder Polyäther hergestellt. Beispiele für Äther-Zwischenprodukte zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln zur Herstellung der Erfindung sind Vinyl-, Allyl- und Methallylläther, Polyäther, wie Vinyl-, Allyl- und Methallyl-terminierte Triglykole, Diäthylenglykole und Polyäther mit Molekulargewichten von 150 bis 900, bezogen auf das Gewicht der Oxyalkylengruppen, u.dgl. Solche Zwischenprodukte sind terminiert oder überkappt mit einer Gruppe X in Formel I.

Die als oberflächenaktive Mittel erfindungsgemäß brauchbaren Siloxan-Blockcopolymerisate enthalten eine oder mehrere Siloxangruppen der Formel I, wobei b gleich 2 ist und beide Gruppen R einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind, wobei entweder die gleichen Kohlenwasserstoffgruppen an die Siliciumatome gebunden sind (z.B. bei Dimethylsiloxy-, Diphenylsiloxy- und Diäthylsiloxy-gruppen) oder verschiedene Kohlenwasserstoffgruppen an die Siliciumatome gebunden sind (z.B. Methylphenylsiloxy- oder Phenyläthylsiloxygruppen). Die Copolymerisate enthalten auch eine oder mehrere Siloxangruppen der Formel I, wobei wenigstens eine Gruppe R ein Rest  $-R'-(R')_n-X$  gemäß obiger Definition ist. Z.B. können im Copolymerisat Äthylenmethylsiloxygruppen



oder

Äthylenoxymethylsiloxygruppen

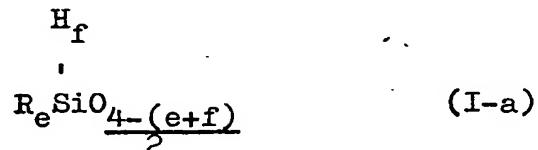


vorhanden sein. Somit können die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate trifunktionelle Siloxangruppen (z.B. Monomethylsiloxygruppen  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ), difunktionelle Siloxangruppen (z.B. Dimethylsiloxygruppen  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ ), monofunktionelle Siloxangruppen (z.B. Trimethylsiloxygruppen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ ) oder Kombinationen dieser Typen von Siloxangruppen mit gleichen oder verschiedenen Substituenten enthalten. Wegen der Funktionalität der Siloxangruppen kann das Copolymerisat überwiegend linear oder cyclisch oder vernetzt sein oder es kann Kombinationen dieser Strukturen aufweisen.

Der Siloxanteil der als oberflächenaktive Mittel erfundungsgemäß brauchbaren Blockcopolymerisate kann organische endblockierende oder kettenabbrechende organische Gruppen enthalten, außer den monofunktionellen, die Siloxankette abbrechenden Gruppen, die in Formel I angegeben sind.

Z.B. kann der Siloxanteil organische endblockierende Gruppen, wie Hydroxylgruppen, Aryloxygruppen (wie Phenoxygruppen), Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- und Butoxygruppen) oder Acyloxygruppen (wie Acetoxygruppen) enthalten.

Der Siloxanteil der erfundungsgemäß brauchbaren Blockcopolymere kann außer den Gruppen der Formel I kleinere Mengen von Siloxangruppen der Formel:



enthalten, in der R die genannte Bedeutung hat, e einen Wert von 0 bis 2, f einen Wert von 1 bis 2 und (e+f) einen Wert von 1 bis 3 einschließlich haben.

Bevorzugte Siloxan-Blockcopolymerisate, die erfundungsgemäß verwendet werden, sind solche von Formel I, in der n eine ganze Zahl ist, d.h. Siloxan-oxyalkylen-Blockcopolymerisate. Die Oxyalkylenteile oder Blöcke dieser Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymerisate bestehen aus Oxyalkylengruppen der Formel:



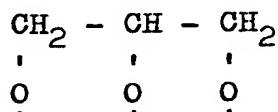
in der R''' eine Alkylengruppe ist, mit der Maßgabe, daß

wenigstens 35 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% und darüber bis einschließlich 100 Gew.-% der Oxyalkylengruppen Oxyäthylengruppen sind. Beispiele für Oxyalkylengruppen der Formel II sind Oxyäthylen-, Oxypropyle-, Oxy-1,4-butylene-, Oxy-1,5-amylen-, Oxy-2,2-dimethyl-1,3-propylene und Oxy-1,10-decylengruppen. Der Oxyalkylenanteil der Copolymerisate kann mehr als eine Art der verschiedenen Arten von Oxyalkylengruppen der Formel II enthalten, sofern wenigstens 35 Gew.-% der Oxyalkylengruppen Oxyäthylengruppen sind. Z.B. können die Oxyalkylenblöcke nur Oxyäthylengruppen oder sowohl Oxyäthylen- wie Oxypropylengruppen enthalten oder sie können andere Kombinationen von Oxyäthylengruppen und den verschiedenen anderen Arten von Oxyalkylengruppen der Formel II enthalten. Vorzugsweise bestehen die Oxyalkylengruppen aus Oxyäthylengruppen oder einem Gemisch von Oxyäthylen- oder Oxypropylengruppenresten.

Dementsprechend wird der Ausdruck "Blockcopolymerisat" zur Bezeichnung von Stoffen verwendet, bei denen wenigstens ein Abschnitt oder "Block" des Moleküls aus wiederkehrenden Monomereinheiten einer Art zusammengesetzt ist und wenigstens ein anderer Abschnitt oder "Block" des Moleküls aus wiederkehrenden Monomereinheiten einer anderen Art besteht. Die unterschiedlichen Abschnitte oder Blöcke im Molekül können in jeder Konfiguration angeordnet sein (z.B. AB, ABA, verzweigt oder cyclisch). Somit umfaßt der Ausdruck "Blockcopolymerisate" ebenfalls Propofcopolymerisate. Die Blockcopolymerisate, die erfindungsgemäß verwendet werden, können einzelne chemische Verbindungen sein. Gewöhnlich sind sie jedoch Gemische von verschiedenen einzelnen Arten von Blockcopolymerisaten. Die Blockcopolymerisate sind gewöhnlich Gemische, was wenigstens teilweise darauf zurückzuführen ist, daß die als Ausgangsstoffe verwendeten Siloxane und Polyoxyalkylene, die zur Herstellung

der Blockcopolymerisate verwendet werden, selbst gewöhnlich Gemische darstellen.

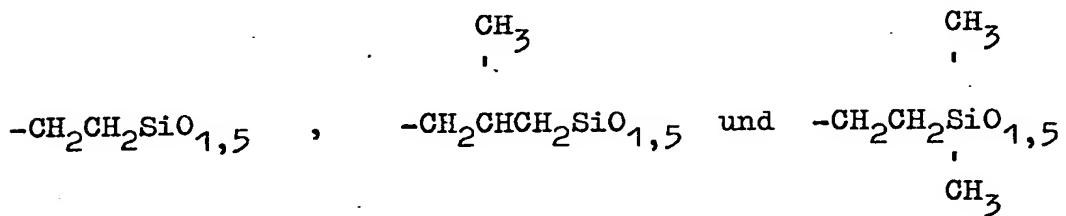
Beispiele für verschiedene organische endständige Gruppen X in Formel I sind endblockierende Gruppen, wie Hydroxygruppen, Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen); Aryloxygruppen (wie Phenoxygruppen); Aralkyloxygruppen (wie Benzyloxy- oder Phenyläthoxygruppen); Alkenyloxygruppen (wie Vinyloxy- oder Allyloxygruppen); Acyloxygruppen (wie Acetoxygruppen); Carbamyloxygruppen (wie  $-\text{OOCNHCH}_3$  oder  $-\text{OOCNHC}_2\text{H}_5$ ) und Carbonatgruppen (wie  $-\text{OCOOCH}_3$ ). Außerdem kann bei den Siloxan-oxyalkylen-Blockcopolymerisaten eine einzelne Gruppe als endblockierende Gruppe für mehr als eine Oxyalkylenkette dienen. Z.B. kann die Glyceroxygruppe



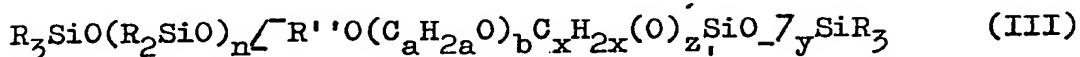
als endblockierende Gruppe für drei Oxyalkylengruppen dienen. Auch können Trikohlenwasserstoffsiloxoxygruppen (z.B. Trimethylsiloxoxygruppen) die Oxyalkylenketten endblockieren. Vorzugsweise ist X ein niederer Alkoxyrest.

Beispiele für bevorzugte zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen R' in Formel I sind Alkylengruppen (wie Methylen-, Äthylen-, Propylen-, Butylen-, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen- und Decylengruppen); Arylengruppen (wie Phenylen- oder p,p'-Diphenylengruppen) und Alkarylengruppen (wie Phenyläthylengruppen). Vorzugsweise ist die zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe eine Alkylengruppe, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält. Siloxangruppen, die zweiwertige Kohlen-

wasserstoffgruppen aus Substituenten enthalten, werden durch Gruppen der folgenden Formeln erläutert:



Siloxan-oxyalkylen-Blockcopolymerisate, die zur Verwendung als oberflächenaktive Mittel gemäß der Erfindung besonders geeignet sind, haben die Formel:



in der Z einen Wert von 0 oder 1, m einen Wert von 1 bis 15 einschließlich, vorzugsweise von 2 bis 7 einschließlich, y einen Wert von 1 bis 10 einschließlich, vorzugsweise 2 bis 6 einschließlich, a einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, vorzugsweise 2 bis 3 einschließlich, x einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, b einen Wert von 0 bis 20 einschließlich, vorzugsweise 3 bis 10 einschließlich haben und R' ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest, ein Arylrest, ein Aralkylrest, ein Acylrest, ein Carbamylrest oder ein Carbonatrest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und insbesondere die Methylgruppe ist und R ein Alkylrest, ein Arylrest oder ein Aralkylrest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.

Während die Siloxan-Blockcopolymerisate gemäß der Erfindung

Molekulargewichte im Bereich von etwa 500 bis etwa 4 000 haben können und etwa 25 bis etwa 90 Gew.-% Siloxangruppen, bezogen auf das Gewicht des Copolymerisats, enthalten, haben sie vorzugsweise Molekulargewichte im Bereich von etwa 500 bis etwa 2 500 und enthalten etwa 40 bis 70 Gew.-% Siloxan. Die Substituenten  $-R'-(R'')_n-X$  der Formel I der Copolymerivate machen demgegenüber etwa 75 bis etwa 10 Gew.-% des Blockcopolymerisats aus, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 30 Gew.-%.

Die Siloxan-Blockcopolymerivate, die als oberflächenaktive Schaumstabilisatoren erfindungsgemäß verwendet werden, können in weiten Mengenverhältnissen angewendet werden und werden allgemein in Mengen von etwa 0,025 bis etwa 5 Gew.-Teilen oder darüber je 100 Gew.-Teilen des als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols verwendet. Allgemein besteht kein angemessener Vorteil, wenn Mengen des Mittels über etwa 5 Gew.-Teilen verwendet werden, während die Verwendung von Mengen unterhalb von 0,025 Gew.-Teilen die Stabilität gegen Schaumschrumpfung beeinträchtigen kann. Vorzugsweise werden die Siloxan-Blockcopolymerivate in Mengen von etwa 0,05 bis etwa 1,5 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teilen des als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols verwendet.

Die Poly<sup>y</sup>hydroxyl-Reaktionsteilnehmer (organische Polyole), die erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe verwendet werden, können ein beliebiges Polyäthertriol sein, das wenigstens 40 Mol-% primärer Hydroxylgruppen und ein Molekulargewicht von etwa 2 000 bis etwa 8 000 hat. Die Polyäthertriole können jedoch nicht mehr als etwa 60 Mol-% sekundärer Hydroxylgruppen enthalten. Vorzugsweise enthalten die Polyäthertriole etwa 60 bis 90 Mol-% primärer Hydroxylgruppen und

haben ein Molekulargewicht von etwa 4 000 bis etwa 7 000.

Die erfundungsgemäß bevorzugten Polyäthertriole sind Polyalkylenäthertriole, die durch chemische Addition von Alkylenoxiden an organische Stoffe mit drei Hydroxylgruppen erhalten werden, wie Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethyloläthan, 1,1,1-Trimethylolpropan, 3-(2-Hydroxyäthoxy)-1,2-propandiol, 3-(2-Hydroxypropoxy)-1,2-propandiol, 2,4-Dimethyl-2-(2-hydroxyäthoxy)methylpentandiol-1,5, 1,1,1-Tris/(2-hydroxyäthoxy)methyl-7äthan und 1,1,1-Tris/(2-hydroxypropoxy)methyl-7-propan, u.dgl. sowie deren Gemische.

Die als Ausgangsstoffe erfundungsgemäß verwendeten organischen Polyole können jedoch auch Gemische sein, die im wesentlichen aus den genannten Polyäthertriolen und anderen Polyätherpolyolen bestehen, die durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen besitzen, wobei die Menge der Polyäthertriole wenigstens 40, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-% des gesamten Polyolgehalts des Gemisches ausmachen. Beispiele für solche andere Polyäther sind Triole außerhalb der obigen Definition, Diole, Tetraole und polymere Polyole u.dgl. sowie deren Gemische.

Beispiele solcher Polyätherpolyole, die mit den genannten Polyäthertriolen vermischt werden können, sind Addukte von Alkylenoxiden an Polyole, wie Diäthylenglykol, Dipropylenglykol, Pentaerythrit, Sorbit, Saccharose, Lactose,  $\alpha$ -Methylglucosid,  $\alpha$ -Hydroxylalkylglucosid, Novolacharze, Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexanglykol, 1,10-Decandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 2-Buten-1,4-diol, 3-Cyclohexen-1,1-dimethanol, 4-Methyl-3-cyclohexen-1,1-dimethanol, 3-Methylen-1,5-pentandiol, (2-Hydroxyäthoxy)-1-propanol, 4-(2-Hydroxyäthoxy)-1-butanol, 5-(2-Hydroxypropoxy)-2-octanol, 3-Allyloxy-1,5-pentandiol, 2-Allyloxy-methyl-2-methyl-1,3-propandiol, 4,4-Pentyl-

oxymethyl-7-1,3-propandiol, 3-(o-Propenyl-phenoxy)1,2-propandiol, 2,2-Diisopropylidenbis(p-phenylenoxy)-diäthanol sowie Phosphorsäure, Benzolphosphorsäure, Polyphosphorsäuren, wie Tripolyphosphorsäure und Tetrapolyphosphorsäure und dergl. sowie deren Gemische.

Eine weitere Art von Polyätherpolyolen, die mit den genannten Polyäthertriolen vermischt werden und als Ausgangsmaterial gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind Zubereitungen aus Pfropfpolymerisaten und Polyäthern, die durch Polymerisieren vom äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Polyäther erhalten werden, wie dies in der britischen Patentschrift 1 063 222 und der USA-Patentschrift 3 383 351 beschrieben ist. Geeignete Monomere für die Herstellung solcher Zubereitungen sind z.B. Acrylnitril, Vinylchlorid, Styrol, Bütadien und Vinylidenchlorid. Geeignete Polyäther zur Herstellung solcher Zubereitungen sind z.B. die oben genannten Polyäther. Diese Zubereitungen aus Pfropfpolymerisat/Polyäther können etwa 1 bis etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 10 bis etwa 40 Gew.-% des Monomeren in Polyäther polymerisiert enthalten. Solche Zubereitungen werden zweckmäßig durch Polymerisieren von Monomeren in dem ausgewählten Polyäther bei einer Temperatur von 40 bis 150°C in Gegenwart eines freien Radikale bildenden Polymerisationskatalysators, wie Peroxiden, Persulfaten, Percarbonaten, Perboraten und Azoverbindungen, wie dies in den genannten Patentschriften beschrieben ist, hergestellt.

Die erhaltenen Zubereitungen können eine kleine Menge nicht umgesetzten Polyäther, Monomeres und freies Polymeres sowie den Pfropfpolymerisat/Polyäther-Komplex enthalten. Besonders bevorzugt sind die Pfropfpolymerisaten Polyäther, die aus Acrylnitril mit Polyäthertriolen erhalten werden.

Die zur Herstellung der oben genannten bevorzugten Polyäther verwendeten Alkylenoxide haben gewöhnlich 2 bis 4 Kohlenstoffatome einschließlich, während Propylenoxid und Gemische von Propylenoxid und Äthylenoxid besonders bevorzugt sind.

Das genaue organische Polyol oder die Polyole, die als Ausgangsstoff gemäß der Erfindung verwendet werden, hängen lediglich vom Endgebrauch des kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffs ab. Z.B. ergibt die Verwendung von Polyäthertriolen mit wenigstens 40 Mol-% primären Hydroxylgruppen und Molekulargewichten von 2 000 bis 8 000, vorzugsweise 4 000 bis 7 000, die allgemein Hydroxylzahlen von 84 bis 21, vorzugsweise 42 bis 28 haben, primär flexible Polyätherschaumstoffe. Die ergänzend verwendeten Polyäther, die ein beliebiges Mengenverhältnis primären zu sekundären Hydroxylgruppen aufweisen können und mit den benötigten Polyäthertriolen vermischt werden können, können zur Einstellung des Weichheitsgrades des Schaumstoffs oder zur Veränderung der Belastbarkeitseigenschaften des Schaumstoffs verwendet werden. Solche Beschränkungen sollen nicht restrictiv betrachtet werden, sondern erläutern lediglich eine große Zahl möglicher Kombinationen von Polyäthertriolen und anderen Polyäthern, die verwendet werden können.

Die Hydroxylzahl ist als mg Kaliumhydroxid, die für die vollständige Neutralisation des Hydrolysenprodukts des voll acetylierten Derivats aus 1 g Polyol oder Polyolgemisch mit oder ohne anderen vernetzenden Zusätzen, die erfundungsgemäß verwendet werden, benötigt werden, definiert. Die Hydroxylzahl kann auch durch die Gleichung

$$\text{OH} = \frac{56,1 \times 100}{\text{Molgewicht}}$$

definiert werden, wobei OH die Hydroxylzahl des Polyols ist.

Es können viele verschiedene organische Isocyanate bei den Schaumansätzen gemäß der Erfindung verwendet werden, die mit dem als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyol zu kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen umgesetzt werden. Bevorzugte Isocyanate sind Polyisocyanate und Polyisothiocyanate der allgemeinen Formel:



in der Y Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, i eine ganze Zahl von 2 oder mehr ist und Q einen organischen Rest mit der Wertigkeit i bedeutet. Z.B. kann Q ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest sein, wie ein Alkylen- oder Arylenrest mit einer oder mehreren Aryl-NCY-Bindungen und/oder einer oder mehreren Alkyl-NCY-Bindungen. Q kann auch Reste, wie-QZQ- umfassen, wobei Q eine Alkylen- oder Arylengruppe und Z ein zweiwertiger Rest, wie ein Rest -O-, -O-Q-O-, -CO-, CO<sub>2</sub>, -S-, -S-Q-S-, -SO<sub>2</sub>- u.dgl. ist. Beispiele solcher Verbindungen sind Hexamethyldiisocyanat, 1,8-Diisocyanato-p-methan, Xylylen-diisocyanat, (OCNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, Phenylendiisocyanate, Tolylendiisocyanate, Chlorphenylendiisocyanate, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und Isopropylbenzol- $\alpha$ -4-diisocyanat.

Weiter gehören zur erfindungsgemäß brauchbaren Gruppe von Isocyanaten Dimere und Trimere von Isocyanaten und Diisocyanaten sowie polymere Diisocyanate, wie solche der allgemeinen Formeln:

$(QNCY)_i$  und  $\angle Q (NCY)_{i-j} \angle_j$ ,

in denen i und j ganze Zahlen von zwei oder mehr sind,  
und/oder (als weitere Komponenten in den Reaktionsgemischen)  
Verbindungen der allgemeinen Formel:

$L(NCO)_i$ ,

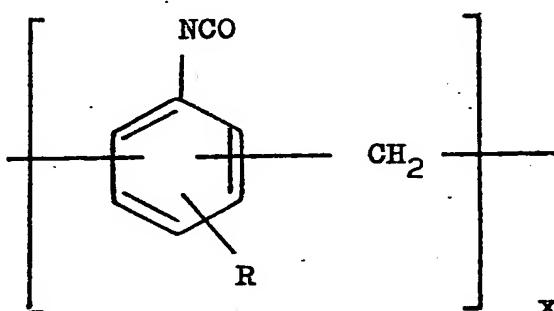
wobei i den Wert 1 oder mehr hat und L ein einwertiges  
oder mehrwertiges Atom oder ein entsprechender Rest ist.

Beispiele dieser Art sind Äthylphosphonsäurediisocyanat  
 $C_2H_5P(O)(NCO)_2$ ; Phenylphosphonsäurediisocyanat  $C_6H_5P(O)(NCO)_2$ ; Verbindungen mit einer  $\equiv Si-NCO$ -Gruppe, Isocyanate,  
die von Sulfonamiden abgeleitet sind  $(QSO_2NCO)$ , Cyansäure,  
Thiocyanäure und Verbindungen eines Metalls, die einen  
-NCO-Rest enthalten, wie Tributylzinnisocyanat.

Insbesondere umfasst die Polyisocyanatkomponente, die  
zur Herstellung der Polyurethanschaumstoffe gemäß der Erfindung  
verwendet wird, auch die folgenden bestimmten Verbindungen  
sowie deren Gemische: 2,4-Tolyldiisocyanat, 2,6-Tolylen-  
diisocyanat, rohes Tolyldiisocyanat, Bis(4-isocyanato-  
phenyl)methan, Polymethylenpolyphenylisocyanate, die durch  
Phosgenierung von Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten  
hergestellt sind, Dianisidindiisocyanat, Toluidin-  
diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bis(2-isocyanatäthyl)-  
fumarat, Bis(2-isocyanatoäthyl)carbonat, 1,6-Hexamethylen-  
diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,10-Decamethylen-  
diisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenylen-  
diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylen-diisocyanat, 4-Brom-  
1,3-phenylen-diisocyanat, 4-Äthoxy-1,3-phenylen-diisocyanat,  
2,4'-Diisocyanato-diphenyläther, 5,6-Dimethyl-1,3-phenylen-  
diisocyanat, 2,4-Diethyl-1,3-phenylen-diisocyanat, 4,4'-

Diisocyanatodiphenyläther, Bis-5,6-(2-isocyanatoäthyl)-bicyclo[2,2,1]hept-2-en, Benzidindiisocyanat, 4,6-Dimethyl-1,3-phenylenodiisocyanat, 9,10-Anthracen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodibenzyl, 3,3-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenylmethan, 2,6-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 2,4-Diisocyanatostilben, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 1,4-Anthracendiisocyanat, 2,5-Fluoren-diisocyanat, 1,8-Naphthalin-diisocyanat, 2,6-Diisocyanatobenzofuran, 2,4,6-Toluoltriisocyanat und viele andere organische Polyisocyanate, die an sich bekannt sind, wie solche, die in dem Aufsatz von Siefken in Ann., Bd. 565, Seite 75 (1949) beschrieben sind. Im allgemeinen sind die aromatischen Polyisocyanate bevorzugt.

Besonders brauchbare Isocyanatkomponenten bei Ansätzen zur Herstellung hochelastischer kalthärtender Schaumstoffe innerhalb des Erfindungsbereichs sind Kombinationen von isomeren Tollylendiisocyanaten und polymeren Isocyanaten mit Einheiten der Formel:



in der R Wasserstoff und/oder eine niedere Alkylgruppe bedeutet und x einen Wert von wenigstens 2,1 hat. Vorzugsweise ist der niedere Alkylrest eine Methylgruppe und x hat einen Wert von 1 bis etwa 5,0.

Die verwendete Polyisocyanatmenge schwankt etwa je nach der Art des herzustellenden Polyurethans. Im allgemeinen werden die Polyisocyanate bei den Schaumansätzen gemäß der Erfindung in Mengen verwendet, die 80 bis 150 %, vorzugsweise 90 bis 110 % der stöchiometrischen Menge Isocyanatgruppen, die zur Umsetzung mit allen Hydroxylgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols und mit dem als Blähmittel vorhandenen Wasser benötigt wird. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung eines leichten Überschusses Isocyanatgruppen zur stöchiometrischen Menge.

Die erfindungsgemäß verwendeten Blähmittel sind Methylenchlorid, Wasser, verflüssigte Gase mit Siedepunkten unter  $26,6^{\circ}\text{C}$  ( $80^{\circ}\text{F}$ ) und über  $-51^{\circ}\text{C}$  ( $-60^{\circ}\text{F}$ ) oder andere Inertgase, wie Stickstoff, Kohlendioxid, Methan, Helium und Argon. Geeignete verflüssigte Gase sind gesättigte aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe, die bei oder unterhalb der Temperatur der schäumenden Masse verdampfen. Solche Gase sind wenigstens teilweise fluoriert und können noch in anderer Weise halogeniert sein. Fluorkohlenstoff-Blähmittel, die zum Aufschäumen der Ansätze für Schaumstoffe gemäß der Erfindung geeignet sind, sind Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, 1,1-Chlor-1-fluoräthan, 1-Chlor-1,1-difluor-2,2-dichloräthan und 1,1,1-Trifluor-2-chlor-2-fluor-3,3-difluor-4,4,4-trifluorbutan. Die Menge des verwendeten Blähmittels schwankt mit der beim geschäumten Produkt gewünschten Dichte. Gewöhnlich sind 2 bis 20 Gew.-Teile Blähmittel je 100 Gew.-Teile der als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyole bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sind die zur Herstellung üblicher flexibler Polyurethanschaumstoffe verwendeten Katalysatoren. Wegen der hohen Reaktivität

der Ansätze für die kalthärtenden hochelastischen Polyätherurethanschaumstoffe gemäß der Erfindung sind Amine anstelle von Kombinationen aus Metall und Amin bevorzugt. Beispiele für solche üblichen Amin-Katalysatoren sind N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, Hexadecyldimethylamin, Triäthylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyläthanolamin, Bis(2-dimethylaminoäthyl)äther, N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, 4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin), Dimethylbenzylamin, N-Cocomorpholin, Triäthylendiamin, 1,4-Diazobicyclo(2,2,2)-octan, die Formiat-salze von Triäthylendiamin, andere Salze von Triäthylendiamin und Oxyalkylenaddukte von primären und sekundären Amino-gruppen u.dgl. Solche Aminkatalysatoren werden vorzugsweise in den Gemischen in einer Menge von 0,1 bis 0,5 oder 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyole verwendet. Gegebenenfalls können jedoch übliche Metallkatalysatoren verwendet werden, um die bevorzugten Aminkatalysatoren zu ergänzen. Beispiele solcher Metallkatalysatoren sind die Zinnsalze von verschiedenen Carbonsäuren und Nickelacetylacetonate.

Die relativen Mengen der verschiedenen Komponenten, die gemäß dem genannten Verfahren zur Herstellung kalthärtender Polyätherurethanschaumstoffe erfindungsgemäß umgesetzt werden, sind nicht in engen Grenzen kritisch. Der Polyäther und das Polyisocyanat liegen in den Ansätzen, die zur Herstellung solcher Schaumstoffe verwendet werden, in einer Hauptmenge vor. Die relative Menge dieser beiden Komponenten ist die erforderliche Menge, um die Urethanstruktur des Schaumstoffs herzustellen und solche relative Mengen sind an sich bekannt. Das Blähmittel, der Katalysator und die oberflächenaktiven Mittel sind jeweils in kleiner Menge, wie sie zur Erzielung der Funktion der Verbindungen notwendig ist, vorhanden. Das Blähmittel

liegt somit in einer kleinen Menge vor, die ausreicht, um das Reaktionsgemisch zu verschäumen, der Katalysator ist in einer katalytischen Menge vorhanden (d.h. einer Menge, die ausreicht, um die Reaktionsbildung des Urethans mit vernünftiger Geschwindigkeit zu katalysieren) und die oberflächenaktiven Mittel liegen in einer zur Stabilisierung des Schaums erforderlichen Menge vor (d.h. in einer Menge, die ausreicht, den Schaum zustabilisieren). Bevorzugte Mengen dieser verschiedenen Komponenten sind oben genannt worden.

Die erfindungsgemäß hergestellten kalthärtenden Urethanschaumstoffe können für die gleichen Zwecke verwendet werden, wie die entsprechenden üblichen warmhärtenden Polyätherurethanschaumstoffe, z.B. können sie verwendet werden, wo eine Auspolsterung erwünscht ist, z.B. bei Möbeln, Transportanlagen, bei Kraftfahrzeugen, Flugzeugen usw., bei der Teppichherstellung und bei der Verpackung von zerbrechlichen Gegenständen u.dgl.

Weitere zusätzliche Bestandteile können in kleinen Mengen zur Herstellung der kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünschtenfalls für bestimmte Zwecke verwendet werden. Somit können Inhibitoren (z.B. d-Weinsäure und tert.-Butylpyrocatechin, "Ionol") verwendet werden, um jede Neigung des Schaumstoffs zu einer hydrolytischen oder oxydativen Instabilität zu vermindern. Es können entflammungshemmende Mittel (z.B. Tris(2-chloräthyl)phosphat) verwendet werden. Dikohlenwasserstoff-siliconöle, z.B. Dimethylsiloxane, wurden erfolgreich mit den Siloxan-Blockcopolymerisaten, die erfindungsgemäß verwendet werden, vermischt, wobei kalthärtende Polyätherurethanschaumstoffe mit einer feinen Zellstruktur erhalten wurden, die wenig oder gar nicht schrumpften. Solche Gemische unterstützen die Brauchbarkeit der Siloxan-Blockcopolymere-

sate, indem der Polymerisationsbereich des Copolymerisats erweitert wird und eine breitere Verarbeitungsmöglichkeit geschaffen wird und die Anpassungsfähigkeit des Block-copolymerisats an verschiedene Schaumstoffansätze erhöht wird. Natürlich kann jedes geeignete organische Lösungsmittel für Aminkatalysatoren und/oder für die Siloxan-Blockcopolymere verwendet werden, das die Durchführung des Verfahrens oder die Reaktionsteilnehmer nicht wesentlich beeinträchtigt. Beispiele solcher Lösungsmittel für die Katalysatoren sind z.B. Polyole, wie Hexylenglykol (d.h. 2-Methyl-2,4-pentandiol), Dipropylenglykol u.dgl. Beispiele für solche Lösungsmittel für die Blockcopolymere sind z.B. Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, organische Polyätherverbindungen, wie die Addukte von Alkylenoxid und Monooolen, Diolen oder Triolen, wie  $C_4H_9O(C_2H_4O)_{19}(C_3H_6O)_{15}H$  und Dipropylenglykol; Alkylphthalate, wie Dioctylphthalate u.dgl. Solche Siloxan-Blockcopolymere-Lösungsmittellösungen enthalten vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-Teile Copolymerisat je 100 Gew.-Teile Lösungsmittel und Copolymerisat, können jedoch 1 bis 99 Gew.-Teile des Copolymerisats enthalten. Solche Lösungsmittel für die Siloxan-Blockcopolymere können zur Einstellung der Viskosität zur besseren Dosierung und zur besseren Regelung des Pumpens des Copolymerisats verwendet werden. Besonders brauchbare Lösungsmittel für die Siloxan-Blockcopolymere sind Polyäthertriole, wie Addukte von Äthylenoxid, Propylenoxid oder Gemische davon mit Triol-Startern, wie Glycerin, 1,2,6-Hexantriol u.dgl. Beispiele von anderen Zusätzen, die verwendet werden können, sind Vernetzer, wie Glycerin, Triäthanolamin und ihre Oxyalkylen-Addukte sowie Mittel zur Verhinderung des Vergilbens. Noch andere Zusätze sind organische oberflächenaktive Mittel, wie nicht-ionische, anionische, kationische und amphotere oberflächenaktive Mittel (z.B.  $C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{10,5}OH$ ). Derartige organische oberflächenaktive Zusätze sind besonders

brauchbar, wenn wäßrige Lösungen des Siloxan-Blockcopolymersats verwendet werden, da sie dazu dienen, den Trübpunkt der wäßrigen Lösungen anzuheben und diese vor schädlichen hohen Umgebungstemperaturen zu schützen, die während der Lagerung oder des Transports auftreten können.

Erfnungsgemäß können die kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffe nach jeder geeigneten Verfahrensweise hergestellt werden. Der bevorzugte Verfahrensweg ist das einstufige oder one-shot-Verfahren, wobei alle Reaktionsteilnehmer gleichzeitig mit dem Aufschäumen umgesetzt werden. Ein zweiter allgemein anwendbarer Prozeß wird das Prepolymerverfahren genannt, wobei ein Prepolymer durch Umsetzen des Polyäther-Ausgangsmaterials mit einem kleinen Überschuß des Isocyanats gebildet und später das Prepolymer durch Umsetzen mit Wasser oder einem inerten Blähmittel aufgeschäumt wird. Ein weiteres Verfahren, das angewendet werden kann, ist das quasi-Prepolymerverfahren, wobei ein großer Überschuß des Isocyanats mit dem Polyätherausgangsmaterial umgesetzt und dieses Produkt anschließend mit weiterem Polyäther in Gegenwart eines Blähmittels verschäumt wird. Manchmal ist es bevorzugt, das Polyätherausgangsmaterial und das Siloxan-Blockcopolymerisat vorzumischen, obwohl jedes geeignete Vorgemisch der verschiedenen Bestandteile verwendet werden kann. Wegen der stark exothermen Natur der Reaktion werden kalthärtende Urethanschaumstoffe schnell gebildet, ohne daß äußere Hitze gebraucht wird, durch Vermischen der Ausgangsstoffe bei Umgebungstemperatur und Eingießen des schäumenden Reaktionsgemisches in eine geeignete Form und Selbsthärtungenlassen des Schaums. Gegebenenfalls kann natürlich die Gesamtreaktion noch weiter durch Vorerhitzen der Form oder durch Verwenden üblicher Hochtemperatur-Nachhärtungsverfahren beschleunigt werden. Innerhalb einer kürzeren Zeitspanne erreicht das Kalthärtungsverfahren mit oder ohne Nachhärtung gleich-

BAD ORIGINAL

209818 / 1135

zeitig einen größeren Härtungsgrad durch den gesamten Schaum und eine kürzere Zeit zur Erzielung nicht mehr klebriger Flächen und einer kürzeren Entformungszeit, als dies allgemein bei üblichen warmhärtenden Verfahren der Fall ist. Z.B. können kalthärtende Schaumstoffe aus der Form viel eher ohne wesentliche Beschädigung der Oberfläche entnommen werden, als dies bei üblichen warmhärtenden Schaumstoffen der Fall ist. Natürlich kann gegebenenfalls der erfindungsgemäß hergestellte kalthärtende Schaumstoff auch in Form von Rohlingen hergestellt werden.

Ein weiteres Kennzeichen der Erfindung sind neue Zubereitungen, die zur Verwendung bei der Herstellung von kalthärtenden Polyäther-Urethan-Schaumstoffen geeignet sind.

Solche Zubereitungen umfassen z.B. Zubereitungen aus  
a) einem organischen Polyol, b) einem Polyisocyanat, wobei das organische Polyol und das Polyisocyanat in der Zubereitung als Hauptmenge vorliegen, c) einer kleinen Menge eines Blähmittels, d) einer kleinen Menge eines Aminkatalysators und e) einer kleinen Menge eines Siloxan-Blockcopolymerisats, wobei diese Bestandteile der obigen Definition entsprechen. Die bevorzugten Zubereitungen sind diejenigen, die die bevorzugten Bestandteile in den bevorzugten Mengen, welche ebenfalls oben definiert worden sind, enthalten. Es versteht sich, daß die Bestandteile der Zubereitungen in jeder gewünschten Weise vermischt und zugegeben werden können, bevor die Kalthärtungsreaktion durchgeführt wird. Beispiele von bevorzugten Vorgemischen sind Vorgemische aus dem organischen Polyol und dem Siloxan-Blockcopolymerisat, die gegebenenfalls auch einen Amin-Katalysator enthalten können, sowie wässrige Vorgemische aus dem Siloxan-Blockcopolymerisat, dem Amin-Katalysator und einem organischen oberflächenaktiven Mittel, um den Trübungspunkt der wässrigen Vorgemische zu erhöhen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. In den Beispielen bedeutet Me eine Methylgruppe, Et eine Äthylgruppe, p.h.p. bezieht sich auf Teile des aktiven Siloxan-Blockcopolymerisats je 100 Teilen als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols und alle Teile, Prozentsätze und Mengenverhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, falls nichts anderes angegeben ist.

Zur Vereinfachung der folgenden Beispiele werden im folgenden die zur Bezeichnung der verschiedenen Bestandteile verwendeten Zeichen erläutert.

TABELLEN I und II:

T A B E L L E I

Zusammensetzung der Siloxan-Blockcopolymere der generischen Formel:  
 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x/\text{R}'\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_6\text{H}_{2a}\text{SiMe}_0\text{---}_y\text{SiMe}_3$

Siloxan	x	y	m	n	R'	a	Mol.-Gew.	%	Gew.-% Athylenoxid
I	2,0	2,8	0	3	Me	2	1 000	47	100
II	4,0	2,8	0	3	Me	2	1 160	54	100
III	2,9	1,5	0	3	Me	2	750	62	100
IV**	2,8	1,9	0	0	Et	3	643	75	0
V	7,0	3,0	0	3	Me	2	1 430	60	0
VI	7,0	3,0	2,5	3,3	Me	3	1 910	45	50
VII	7,0	3,0	6,0	7,9	Me	3	3 100	28	50
VIII	0	1,0	0	7,0	Me	3	570	39	100
IX	72	5,0	29	20	Me	3	19 000	31	35
X	70	3,2	29	20	Me	3	14 000	41	35
XI	0	3,0	0	7,0	Me	3	1 390	25	100
XII	72	5,0	2,5	3,3	Me	3	7 500	77	100
XIII	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{50}/(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_0)_7$	9	$\text{MeO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{29}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{SiMe}_0\text{---}_6\text{SiMe}_3$					

\*\* Addukt von SiH mit Allyläther

Siloxane I bis VII sind Blockcopolymere, die erfundungsgemäß verwendet werden.

Siloxane VIII bis XIII sind Blockcopolymere, die erfundungsgemäß nicht brauchbar sind.

209818 / 1135

T A B E L L E    II

Empirische Formeln für Copolymerisate, die für kalthärtende, flexible Polyätherurethanschaumstoffe als Stabilisator brauchbar sind

Siloxan

I	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2/\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2^7, 2, 8\text{SiMe}_3$
II	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_4/\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2^7, 2, 8\text{SiMe}_3$
III	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2, 9/\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2^7, 1, 5\text{SiMe}_3$
IV	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_2, 8(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2)_1, 9\text{SiMe}_3$
V	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_7/\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{SiMe}_2^7, 3\text{SiMe}_3$
VI	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_7/\text{MeO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{2,5}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3, 3\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2^7, 3\text{SiMe}_3$
VII	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_7/\text{MeO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7, 9\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMe}_2^7, 3\text{SiMe}_3$

T A B E L L E III

Organische Polyole

E1:

Ein Polyäthertriol mit einem Molekulargewicht von etwa 5 000, einer Hydroxylzahl von etwa 34, das etwa 75 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält und durch Umsetzen von etwa 84 % Propylenoxid und etwa 16 % Äthylenoxid mit Glycerin erhalten worden ist.

E2:

Ein Ppropfpolymer/Polyol, das aus etwa 20 Gew.-% Ppropfpolymer und etwa 80 Gew.-% Polyol besteht, Hydroxylzahl etwa 28, hergestellt durch Polymerisieren von Acrylnitril in E1.

E3:

Ein Gemisch von Polyäthertriolen mit etwa 97,6 Gew.-% E1 und etwa 2,4 Gew.-% eines Polyäthertriols, Molekulargewicht etwa 270, Hydroxylzahl etwa 625, enthaltend etwa 75 Mol-% primäre Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzen von Äthylenoxid mit Glycerin.

E4:

Ein Polyäthertriol vom Molekulargewicht etwa 270 und einer Hydroxylzahl von etwa 625, das etwa 75 Mol-%

Forts. zu

T A B E L L E IIIOrganische PolyoleE4:

primäre Hydroxylgruppen enthält, hergestellt durch Umsetzen von Äthylenoxid mit Glycerin.

E5:

Ein Polyätherdiol vom Molekulargewicht etwa 2300 und einer Hydroxylzahl von etwa 49, das etwa 45 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält, hergestellt durch Umsetzen von etwa 93 % Propylenoxid und etwa 7 % Äthylenoxid mit Dipropylenglykol.

E6:

Ein Polyäthertriol vom Molekulargewicht von etwa 270, das etwa 19 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält, hergestellt durch Umsetzen von Propylenoxid mit Glycerin.

E7:

Ein Gemisch aus etwa 86,5 Gew.-% E4 und etwa 13,5 Gew.-% Äthylenglykol mit einer Hydroxylzahl von etwa 775 bis 795, das etwa 70 bis 80 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält.

PolyisocyanateC1:

Ein Gemisch von etwa 80 Gew.-% 2,4-Tolylendiisocyanat und etwa 20 Gew.-% 2,6-Tolylendiisocyanat.

2153086

- 33 -

Forts. zu

T A B E L L E

III

Polyisocanate

C2:

Der polymere Rückstand der Herstellung des Isocyanat-gemisches C1 einer Aminäquivalenzzahl von etwa 106.

C3:

Ein Polymethylen-poly-phenylisocyanat-Polymer, das etwa 2,6 bis 2,9 Mol NCO je Mol Polymer enthält und einen Isocyanat-gehalt von etwa 31,4 % hat.

C4:

Dies ist ein Gemisch von etwa 60 Gew.-% C3 und etwa 40 Gew.-% C1.

C5:

Ein Gemisch aus etwa 84 Gew.-% C1 und etwa 16 Gew.-% E6.

C6:

Ein Gemisch aus etwa 50 Gew.-% C5 und etwa 50 Gew.-% C3.

C7:

Ein Gemisch aus etwa 64 Gew.-% C5, etwa 21,5 Gew.-% C1 und etwa 14,5 Gew.-% Tris(2-chlor-äthyl)phosphat.

C8:

Ein Gemisch aus etwa 50 Gew.-% C1 und etwa 50 Gew.-% C2.

209818/1135

Forts. zu

T A B E L L E IIIAmin-KatalysatorenA1:

Ein Gemisch aus etwa 70 Gew.-% Bis(N,N-dimethylamino-äthyl)äther und etwa 30 Gew.-% Dipropylenglykol als Lösungsmittel.

A2:

Ein Gemisch aus etwa 33 Gew.-% Triäthylendiamin und etwa 67 Gew.-% Dipropylen-glykol als Lösungsmittel.

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Blockcopolymersate~~x~~ gegenüber ähnlichen Siloxan-Blockcopolymersaten, die außerhalb des Bereichs der Erfindung liegen, bei der Herstellung hochelastischer kalthärtender Polyätherurethanschaumstoffe mit verbesserter Zellstruktur ohne wesentliche Schaumschrumpfung.

Die zur Herstellung der Schaumstoffe in diesem Beispiel verwendeten Ansätze waren gleichartig, ausgenommen Änderungen bezüglich der Menge und des verwendeten Siloxan-Blockcopolymersats. Die hochelastischen kalthärtenden Polyätherschaumstoffe wurden durch Zugeben der Bestandteile in eine Form und Härtlassen bei Umgebungstemperatur hergestellt. Anschließend wurden die den Schaum enthaltenden Formen etwa 2 min in einen Ofen von 125°C gesetzt, um die Abtrennung der Papierauskleidung von der Form aus Karton zu erleichtern. Die Ansätze enthielten 100 Gew.-Teile organische Polyole in der Größenordnung von etwa 60 Teilen Polyäthertriol E3, etwa 30 Teile Ppropfpolymer/Triol E2 und etwa 10 Teile Polyätherdiol E5, etwa 2,5 Gew.-Teile Wasser, etwa 0,1 Gew.-Teil Amin-Katalysator A1, etwa 1,0 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2, etwa 5 Gew.-Teile Trichlorfluormethan und etwa 37,5 Gew.-Teile Polyisocyanat C6. Die Art und Menge der Siloxan-Blockcopolymersate, die verwendet wurden, wurde gemäß den Angaben in der folgenden Tabelle IV geändert. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur und die Schrumpfung der gebildeten unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe angegeben.

2153086

- 36 -

T A B E L L E IV

Schaum Nr.	Siloxan-Block-Copolymerisat	Siloxan-Konzentration (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Schrumpfung
1	keins(Vergleich)	---	22	keine
<u>Copolymerisate gemäß der Erfindung</u>				
2	Siloxan I	0,05	26	"
3	Siloxan I	0,25	30	"
4	Siloxan I	0,5	34	"
5	Siloxan III	0,025	26	"
6	Siloxan III	0,05	30	etwas
7	Siloxan III	0,25	42	keine
8	Siloxan IV	0,025	30	etwas
9	Siloxan IV	0,05	40	keine
10	Siloxan V	0,025	30	etwas
11	Siloxan V	0,05	36	etwas
12	Siloxan VI	0,05	28	etwas
13	Siloxan VII	0,05	26	keine
<u>Copolymerisate außerhalb der Erfindung</u>				
14	Siloxan VIII	0,5	24	etwas
15	Siloxan X	0,025	24	mäßig
16	Siloxan XI	0,5	22	keine
17	Siloxan XII	0,05	8	mäßig
18	Siloxan XIII	0,05	26	"

209818 / 1135

B e i s p i e l 2

Dieses Beispiel zeigt die Verbesserung der Zellstruktur bei wenig oder keiner Schrumpfung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen durch Verwendung von Siloxan-Blockcopolymerisaten gemäß der Erfindung. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Ansätzen, die 100 Gew.-Teile des organischen Polyolgemisches aus 98,0 Gew.-Teilen eines Gemisches aus etwa 80 Gew.-% Polyäthertriol E1 und etwa 20 Gew.-% Ppropfpolymer/Triol E2 und etwa 2,0 Gew.-Teilen Triäthanolamin, etwa 2,8 Gew.-Teilen Wasser, etwa 1,0 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2, etwa 0,3 Gew.-Teile Triäthylamin als Katalysator und etwa 41,2 Gew.-Teile Polyisocyanat C4. Auch hier wurde die Menge und Art des Siloxan-Blockcopolymerisats variiert, wie in der folgenden Tabelle V angegeben ist. In der Tabelle ist ebenfalls die Zellstruktur und die Schrumpfung der hergestellten unzerdrückten kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffe angegeben.

TABELLE V:

T A B E L L E V

Schauu Nr.	Siloxan-Block- copolymerisat	Siloxan- Konzentra- tion (p.h.p.)	Zellen je ZOLL	Schrumpfung	Zellengleich- mäßigkeit
1	keins (Ver- gleich)	---	25	keine	Fehler
<u>Copolymerisate gemäß der Erfindung</u>					
2	Siloxan III	0,05	36	keine	fehlerfrei
3	Siloxan III	0,10	40	keine	"
4	Siloxan III	0,25	45	mäßig	"
5	Siloxan I	0,25	38	keine	"
6	Siloxan I	0,50	40	keine	"
<u>Copolymerisate außerhalb der Erfindung</u>					
7	Siloxan IX	0,05	30	schwere	"

209818 / 1135

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß die Siloxan-Blockcopolymerisate, die erfindungsgemäß verwendet werden, dazu beitragen, hochelastische kalthärtende Polyätherurethanschaumstoffe mit verbesserter Zellstruktur und wenig oder keiner Schrumpfung herzustellen. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Ansätzen, die 100 Gew.-Teile Polyäthertriol E1, etwa 7,0 Gew.-Teile Triäthanolamin, etwa 3,2 Gew.-Teile Wasser, etwa 1,5 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2, etwa 5,0 Gew.-Teile Tris(2-chloräthyl)phosphat als flammhemmendes Mittel und etwa 53,1 Gew.-Teile Polyisocyanat C8 enthielten. Auch hier wurde die Menge und Art der verwendeten Siloxan-Blockcopolymerisate variiert, wie aus der folgenden Tabelle VI hervorgeht. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur und die Schrumpfung der unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe angegeben. Die Schaumstoffe wurden ebenfalls anschließend zerdrückt und einem Elastizitätstest gemäß ASTM D-1564-R unterworfen. Der Elastizitätstest wird auch als Nopco-prozentualer Kugelrückpralltest bezeichnet und ist im "Handbook of Foamed Plastics", von R.J. Bender, Seite 66 (1965) beschrieben. Die Werte für die Schaumstoffe sind ebenfalls in der Tabelle wiedergegeben. Ein Wert von 45 % oder mehr zeigt eine hohe Elastizität des Schaums an. Alle Schaumstoffe, die ein Siloxan-Blockcopolymerisat enthielten, hatten etwa die gleiche Dichte und Porosität.

TABELLE VI:

T A B E L L E VI

Schaum Nr.	Siloxan- Blockcopolymersat	Siloxan- Konzentration (p.h.p.)	Schrumpfung	Zellen je Zoll	% Kugelrück- prall
1	keins (Vergleich)	---	keine	26	57
<u>Copolymerisate gemäß der Erfindung</u>					
2	Siloxan I	0,25	"	36	54
3	Siloxan III	0,10	"	40	54
<u>Copolymerisate außerhalb der Erfindung</u>					
4	Siloxan XIII	0,10	mäßig	36	56

209818 / 1135

B e i s p i e l 4

Dieses Beispiel zeigt die Verbesserung der Zellstruktur bei wenig oder keiner Schrumpfung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen durch Verwendung einer Lösung von erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Blockcopolymersaten in einem Lösungsmittel. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Ansätzen, die 100 Gew.-Teile Polyäthertriol E1, etwa 7,0 Gew.-Teile Triäthanolamin, etwa 3,2 Gew.-Teile Wasser, etwa 1,5 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2 und etwa 53,1 Gew.-Teile Polyisocyanat C8 enthielten. Die Menge der Siloxan-Blockcopolymersate wurde gemäß der folgenden Tabelle VII geändert. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur und die Schrumpfung der unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe wiedergegeben.

TABELLE VII:

T A B E L L E VII

Schaum	Siloxan-Block- copolymerisat	Siloxan-Konzentration (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Schrumpfung	Schaumqualität
1	keins (Vergleich)	---	22	keine Fehler am Boden und Seiten	
2	Siloxan II*	0,19	35	"	fehlerfrei
3	Siloxan II**	0,12	35	"	"

\* Als 15/85 Gew.-% Lösung von Siloxan II in  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{19}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}\text{H}$ .

\*\* Als 10/90 Gew.-% Lösung von Siloxan II in  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{19}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}\text{H}$ .

209818 / 1135

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Blockcopolymerisate wenig oder keinen Anstieg der Entflammbarkeit eines mit einem entflammungshemmenden Mittel versehenen kalthärtenden Schaumstoffs verursachen, während ein Siloxan-Blockcopolymerisat außerhalb der Erfindung das Brennen fördert. Die verwendeten Schaumstoffe waren diejenigen gemäß Beispiel 3 und das Ausmaß des Brennens in cm des unzerdrückten Schaums wurde gemäß ASTM 1692-67T gemessen. Die Werte sind in der folgenden Tabelle VIII wiedergegeben.

TABELLE VIII:

2153086

T A B E L L E VIII

Schaum Nr.	Siloxan-Blockcopolymersatz	Verbrennungsausmaß (Zoll)cm
1	keins (Vergleich)	(1,92) 4,87
	<u>Copolymerissate gemäß der Erfindung</u>	
2	Siloxan I	(1,68) 4,26
3	Siloxan III	(1,79) 4,55
	<u>Copolymerissat außerhalb der Erfindung</u>	
4	Siloxan XIII	(2,85) 7,25

209818/1135

- 4 -

Beispiel 6

Dieses Beispiel erläutert die Verbesserung bezüglich der Entflammbarkeit der Zellstruktur und das Fehlen einer Schrumpfung, das durch die Siloxan-Blockcopolymerisate gemäß der Erfindung bei der Herstellung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen, die kein entflammungshemmendes Mittel enthalten, erreicht wird. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Ansätzen, die 100 Gew.-Teile organisches Polyol aus etwa 85 Teilen Polyäthertriol E3 und etwa 15 Teilen Polyäthertriol E7, etwa 2,5 Gew.-Teile Wasser, etwa 1,0 Gew.-Teilen Amin-Katalysator A2 und etwa 60,4 Gew.-Teilen Polyisocyanat C7 enthielten. Die Menge und Art des verwendeten Siloxan-Blockcopolymerisats wurde gemäß der folgenden Tabelle IX variiert. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur, die Schrumpfung und die Entflammbarkeit des hergestellten unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffs wiedergegeben. Die Entflammbarkeit wurde gemäß ASTM 1692-67T geprüft.

TABELLE IX:

2153086

T A B E L L E IX

Schaum-Nr.	Siloxan-Blockcopolymerisat	Siloxan-Konzentration (p.h.p.)	Zellstruktur	Schrumpfung	Verbrennungsausmaß
					(Zoll) cm
1	keins (Vergleich)	---	grob	keine	(0,99) 2,51
<u>Copolymerisat gemäß der Erfindung</u>					
2	Siloxan I*	0,15	fein	keine	(0,89) 2,26
<u>Copolymerisat außerhalb der Erfindung</u>					
3	Siloxan IX**	0,08	fein	schwere	(5,0) 12,7

\* Als 20/80 Gew.-% Lösung von Siloxan I in  $C_4H_9O(C_2H_4O)_{19}(C_3H_6O)_{15}H$ .

\*\* Als 55/45 Gew.-% Lösung von Siloxan IX in 90/10 Gew.-% Lösungsmittelgemisch aus  $C_4H_9O(C_2H_4O)_{19}(C_3H_6O)_{15}H$  und einem Polyätheraddukt, das durch Umsetzen von 10,5 Mol Äthyleneoxid und 1 Mol Nonylphenol hergestellt worden war.

209818 / 1135

- 46 -

B e i s p i e l 7

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung von Kombinationen von Siloxan-Blockcopolymerisaten gemäß der Erfindung, wobei Dikohlenwasserstoff-Siloxanöle verwendet werden können, um gleichmäßige feinzellige kalthärtende Polyäther-urethanschaumstoffe mit weniger oder keiner Schrumpfung herzustellen. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei auch der Ansatz dem von Beispiel 1 unter Verwendung des Siloxans III entsprach mit der Ausnahme, daß ein Dimethylsiloxanol der Formel  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$ , worin Me eine Methylgruppe ist, mit einer Viskosität von etwa 2 cSt bei 25°C zusätzlich verwendet wurde. Die Mengen Siloxan III und Dimethylsiloxanol wurden gemäß der folgenden Tabelle X geändert. In der Tabelle sind ebenfalls die Zellstruktur und die Schrumpfung des hergestellten unzerdrückten kaltgehärteten Polyäther-urethanschaumstoffs angegeben.

TABELLE X:

T A B E L L E X

Schaum Nr.	Siloxan-Block- copolymerisat Konzentration (p.h.p.)	Dimethyl- Siloxanöl- Konzentration (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Schrumpfung	Zell- struktur
		keine (Vergleich)	22	keine	unregelmäßig
2	0,25	1,0	30	"	Gleichmäßig
3	0,50	2,0	30	"	"
4	0,17	0,33	37	"	"

209818/1135

B e i s p i e l      8

Es wurden kalthärtende Schaumstoffe in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 2 hergestellt, wobei auch die Ansätze denen von Beispiel 2 unter Verwendung von Siloxan III entsprachen mit der Ausnahme, daß zusätzlich ein cyclisches Dimethylsiloxanöl, das im wesentlichen aus dem Dimethyltetramer bestand, verwendet wurde. Die Mengen an Siloxan III und dem cyclischen Dimethylsiloxanöl wurden gemäß der folgenden Tabelle XI variiert. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur und die Schrumpfung der hergestellten unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe wiedergegeben.

## TABELLEXI:

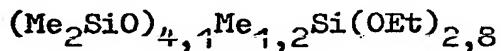
T A B E L L E XI

Schwarz Nr.	Siloxan-Block- copolymersatz- Konzentration (p.h.p.)	Dimethyl- siloxanöl- Konzentration (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Schrumpfung	Zellstruktur
1	keins (Vergleich)	keine	25	keine	Fehler
2	0,1	keine	40	keine	fehlerfrei
3	0,25	1,0	42	keine	fehlerfrei

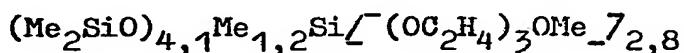
200818 / 1135

B e i s p i e l 9

Es wurde ein Gemisch von etwa 72,9 g (0,43 Mol Äthoxy) von äquilibrierten, mit Äthoxygruppen endblockierten Siloxanen, die durch Äquilibrierung von cyclischen Dimethylsiloxanen, Methyltriäthoxysilan und Dimethyldiäthoxysilan in Gegenwart von Kaliumsilanolat als Katalysator erhalten waren und die Durchschnittsstruktur:



aufwiesen, etwa 77,1 g (0,47 Mol OH) trockenes Methoxytriglykol, etwa 100 g Toluol, etwa 0,12 g wasserfreies Kaliumacetat und 0,3 g Trifluoressigsäure unter Rückflußbedingungen erhitzt. Das Äthanol wurde durch azeotrope Destillation durch eine Füllkörperkolonne entfernt. Etwa 3 g Natriumbicarbonat wurden danach zugegeben und das Lösungsmittel wurde durch Ausspülen mit Stickstoff bei 130°C entfernt und das abgestreifte Material filtriert. Das Filtrat war ein Siloxan-Blockcopolymerisat der folgenden Durchschnittsformel:



Es hatte eine Viskosität von etwa 13 cSt bei 25°C.

Dieses Siloxan-Blockcopolymerisat wurde bei der Herstellung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen verwendet. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung von Ansätzen, die 100 Gew.-Teile Polyäthertriol E1, etwa 7,0 Gew.-Teile Triäthanolamin, etwa 3,2 Gew.-Teile Wasser, etwa 1,5 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2, etwa 5,0 Gew.-Teile Tris-(2-chloräthyl)phosphat

BAD ORIGINAL

209818 / 1135

und etwa 53,1 Gew.-Teile Polyisocyanat C8 enthielten.  
 Die Menge des verwendeten Siloxan-Blockcopolymersatzes schwankte gemäß den Angaben in der folgenden Tabelle XII. In der Tabelle sind auch die Zellstruktur und die Gleichmäßigkeit des hergestellten unzerdrückten Schaumstoffs angegeben.

T A B E L L E XII

Schaum Nr.	Siloxan-Block- Copolymeri- sat-Konzen- tration (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Zellengleich- mäßigkeit
1	keine (Vergleich)	24	Fehler
2	0,1	39	fehlerfrei
3	0,05	32	"

B e i s p i e l 10

Es wurden folgende Vorgemischlösungen hergestellt:

TABELLE XIII:

T A B E L L E XIII

Komponente	Lösung A** Gew.-Teile	Lösung B Gew.-Teile	Lösung C* Gew.-Teile
Polyol E1	-	80,0	-
Wasser	63,0	-	63,0
N-Äthylmorpholin	4,6	-	4,6
Triäthylendiamin	23,2	-	23,2
Siloxan II	4,6	20,0	-
$C_9H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_-$			
10,5 <sup>OH</sup>	4,6	-	4,6

\* außerhalb der Erfindung

\*\* ohne organisches Netzmittel war Siloxan II in Wasser plus Amin von Lösung A unlöslich

Es wurden kalthärtende Polyätherurethanschaumstoffe unter Verwendung der folgenden Ansätze hergestellt:

TABELLE XIV:

209818/1135

T A B E L L E XIV

Komponente	F1 <u>Gewichtsteile</u>	F2 <u>Gewichtsteile</u>	F3* <u>Gewichtsteile</u>	F4* <u>Gewichtsteile</u>
Polyol E1**	80,0	80,0	80,0	80,0
Polyol E2**	20,0	20,0	20,0	20,0
Lösung A	4,3	-	-	-
Lösung B	-	1,0	-	-
Lösung C	-	-	4,1	-
Wasser	-	2,7	-	-
N-Aethylmorpholin	-	0,2	-	0,2
Triäthylendiamin	-	1,0	-	1,0
Polyisocyanat***	37,7	37,7	37,7	37,7

\* außerhalb der Erfindung

\*\* Die Polyole werden im Gemisch miteinander eingesetzt

\*\*\* Das Polyisocyanat war ein Gemisch aus 40 Gew.-% O1, 40 Gew.-% O2 und 20 Gew.-% O3.

Unter Verwendung von Ansätzen auf der Basis von 200 g des organischen Polyols wurden diese Ansätze in einen Karton von 20 cm x 20 cm x 15,3 cm gegossen und bei Raumtemperatur reagieren und härten gelassen. Die Eigenschaften der erhaltenen unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

T A B E L L E XV

Schaumeigen-schaften	F1	F2	F3*	F4*
Anstieg (inch) cm	(4,3) 10,9	(4,6) 11,7	(4,2) 10,7	(4,1) 10,4
Schrumpfung	keine	keine	keine	keine
Zellen je Zoll	30	30	10	10
Zellengleichmäßigkeit	gut	gut	schlecht	schlecht

\* außerhalb der Erfindung

B e i s p i e l 11

Es wurden die folgenden Ansätze verwendet, um kalthärtende halbflexible Polyätherurethanschaumstoffe in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 herzustellen. Die Ansätze enthielten 100 Gew.-Teile organisches Polyol aus etwa 85 Teilen Polyäthertriol E3 und etwa 15 Teilen Polyäthertriol E7, etwa 1,9 Gew.-Teile Wasser, etwa 1,3 Gew.-Teile Amin-Katalysator A2, etwa 20 Gew.-Teile Calciumcarbonat, etwa 1,0 Gew.-Teile Ruß und etwa 67,3 Gew.-Teile Polyisocyanat C5. Die Menge und Art des verwendeten Siloxan-Blockcopolymerisats wurde geändert, wie in der folgenden Tabelle XVI zusammen mit den Eigenschaften der hergestellten unzerdrückten kaltgehärteten Polyätherurethanschaumstoffe angegeben ist.

TABELLE XVI:

209818 / 1135

T A B E L L E XVI

Schaum Nr.	Siloxanblock- copolymerisat	Siloxan- konzentra- tion (p.h.p.)	Zellen je Zoll	Zellengleich- mäßigkeit	Schaumschrankenprüfung
1	keins (Vergleich)	---	25 bis 35	schlecht	---
<u>Copolymerisat gemäß der Erfindung</u>					
2	Siloxan I	0,5	35 bis 40	gut	keine
3	Siloxan I	1,0	> 40	gut	etwas
<u>Copolymerisat außerhalb der Erfindung</u>					
4	Siloxan IX	0,25	---	gut	stark
5	Siloxan IX	0,05	---	gut	stark

209818 / 1135

PATENTANSPRÜCHE:

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1) Verfahren zur Herstellung von kalthärtenden Polyätherurethanschaumstoffen durch Umsetzen und Verschäumen eines Gemisches aus

- a) einem organischen Polyol,
- b) einem Polyisocyanat, wobei das Polyol und das Polyisocyanat im Gemisch in überwiegender und zur Urethanbildung erforderlichen Menge vorliegen,
- c) einem Blähmittel in geringer, zur Verschäumung des Reaktionsgemisches ausreichender Menge,
- d) einer zur Urethanbildung ausreichenden katalytischen Menge eines Katalysators und
- e) einem Siloxan-Blockcopolymerisat als Schaumstabilisator in einer zur Schaumstabilisierung ausreichenden Menge, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyol a) ein solches aus der Gruppe, bestehend aus (A) einem Polyäthertriol aus wenigstens 40 Mol-% primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von etwa 2 000 bis etwa 8 000 und (B) einem Gemisch dieses Polyäthertriols mit einem anderen Polyäther, der durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen aufweist, wobei das Polyäthertriol wenigstens 40 Gew.-% des gesamten Polyolgehalts ausmacht, und als Siloxan-Blockcopolymerisat e) ein solches mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 4 000, einen Siloxangehalt von etwa 25 bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisatgewicht, und einem Oxyäthylenegehalt von wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Copolymerisat vorliegenden Oxyalkylengruppen, wobei die Siloxanblöcke des Copolymerisats im wesentlichen aus Gruppen der Formel:



in der b einen Wert von 1 bis 3 einschließlich hat und R aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Gruppen  $-\text{R}'-(\text{R}'')_n-$  X, worin R' eine zweiseitige, organische, unmittelbar an das Siliciumatom gebundene Gruppe, R'' eine Oxyalkylengruppe, X eine einwertige, organische kettenabschließende Gruppe und n 0 oder eine ganze Zahl bedeuten, zusammengesetzt ist mit der Maßgabe, daß das Copolymerisat (1) wenigstens eine Gruppe der Formel (I) enthält, in der wenigstens eine Gruppe R die Gruppe  $-\text{R}'-(\text{R}'')_n-$  X ist und (2) wenigstens eine Gruppe der Formel (I) enthält, in der b gleich 2 ist und beide Gruppen R einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, auswählt.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator einen Aminkatalysator verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Blähmittel Wasser, eine Fluorkohlenstoffverbindung oder Gemische davon verwendet.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyisocyanat Tollylendiisocyanat polymere Polymethylen-polyphenylisocanate oder deren Gemische verwendet.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich ein entflammungshemmendes Mittel, ein organisches Lösungsmittel für den Amin-Katalysator, ein organisches Lösungsmittel für das

Siloxan-Blockcopolymerisat, ein Dimethylsiloxanöl und/oder ein organisches Netzmittel oder Gemische davon im Reaktionsgemisch verwendet.

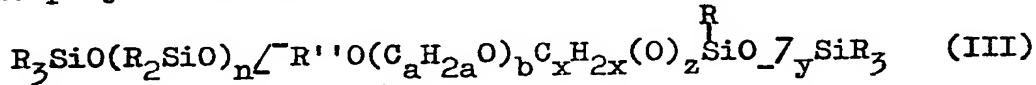
6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein organisches Polyol verwendet, das ein Polyäthertriol mit 60 bis 90 Mol-% primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 7 000 enthält.

7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Polyol ein Gemisch aus dem Polyäthertriol und einem anderen Polyäther mit durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen verwendet, wobei wenigstens 40 % des gesamten Polyolgehalts aus dem Polyäthertriol bestehen.

8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als anderen Polyäther ein Ppropfpolymerisat aus Acrylnitril/Polyäthertriol verwendet.

9) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-blockcopolymerisat mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2 500 und einem Siloxangehalt von etwa 40 bis etwa 70 Gew.-% verwendet.

10) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-blockcopolymerisat der Formel:



verwendet, in der z einen Wert von 0 oder 1, m einen Wert von 1 bis 15 einschließlich, y einen Wert von 1 bis 10 einschließlich, a einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, x einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, b einen Wert von 0 bis 20 einschließlich haben, R'' ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, <sup>alk-</sup>aryl-, Carbamyl- oder Carbonatgruppe bedeutet und R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

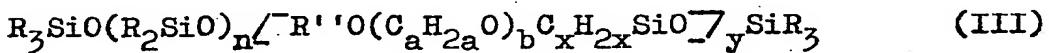
- 11) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-Blockcopolymerisat der Formel III verwendet, in der R eine Methylgruppe ist.
- 12) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-Blockcopolymerisat der Formel III verwendet, in der R und R'' Methylgruppen sind und z gleich 1 ist, n gleich 2 bis 7 einschließlich bedeutet, y 2 bis 6 einschließlich, a 2 bis 3 einschließlich und b 3 bis 10 einschließlich bedeuten.
- 13) Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-Blockcopolymerisat mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2 500 und einem Siloxangehalt von etwa 40 bis etwa 70 Gew.-%, bezogen auf das Siloxan, verwendet.
- 14) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus
  - a) einem Gemisch aus Polyäthertriol, das 60 bis 90 Mol-% primäre Hydroxylgruppen aufweist und ein Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 7 000 hat, und einem anderen Polyäther mit

durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen, wobei das Polyäthertriol wenigstens 40 Gew.-% des gesamten Polyolgehalts ausmacht,

- b) einem Polyisocyanat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tollylendiisocyanat, polymeres Polymethylen-polyphenyl-isocyanat und deren Gemische in einer Menge entsprechend 90 bis 105 % der Menge, die erforderlich ist, die erforderliche stöchiometrische Menge Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen des organischen Polyols und gegebenenfalls als Blähmittel vorhandenen Wasser reagieren zu lassen,
- c) 2 bis 20 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teilen des als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols wenigstens eines Blähmittels aus der Gruppe Wasser und Fluorkohlenstoffverbindungen,
- d) einer katalytischen Menge eines Amin-Katalysators und
- e) etwa 0,025 bis etwa 5 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teilen des als Ausgangsmaterial verwendeten organischen Polyols eines Siloxan-Blockcopolymerisats nach Anspruch 9 umsetzt und verschäumt.

15) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxan-Blockcopolymerisat der Formel

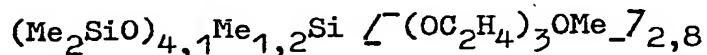
R



verwendet, in der R und R'' Methylgruppen sind, n den Wert 2 bis 7 einschließlich, y den Wert 2 bis 6 einschließlich, a den Wert 2 bis 3 einschließlich, x den Wert 2 bis 4 einschließlich und b den Wert 5 bis 10 einschließlich haben.

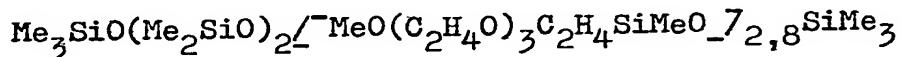
16) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxanblockcopolymerisat der Formel III verwendet, in der a gleich 2 ist.

17) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxanblockcopolymerisat der Durchschnittsformel:



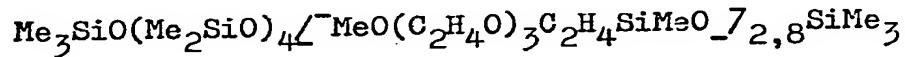
verwendet.

18) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxanblockcopolymersatz der Formel:



verwendet.

19) Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Siloxanblockcopolymersatz der Formel:



verwendet.

20) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung des Reaktionsgemisches verwendete Siloxanblockcopolymerisat in Form eines Gemisches vorliegt, das hauptsächlich aus einer Hauptmenge des organischen Polyols und einer kleineren Menge des Siloxan-Blockcopolymerisats besteht.

209818/1135

21) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung des Reaktionsgemisches verwendete Siloxanblockcopolymerisat in Form einer wäßrigen Lösung, die hauptsächlich aus einer Hauptmenge Wasser, einer kleineren Menge Wasser, einer kleineren Menge Amin-Katalysator, einer kleineren Menge eines organischen Netzmittels und einer kleineren Menge des Siloxan-Blockcopolymerisats besteht, vorliegt.

22) Zubereitung zur Verwendung in dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als eine Hauptmenge aus einem organischen Polyol aus der Gruppe, bestehend aus (A) einem Polyäthertriol, mit wenigstens 40 Mol-% primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von etwa 2 000 bis etwa 8 000 und (B) einem Gemisch dieses Polyäthertriols mit einem anderen Polyäther, der durchschnittlich wenigstens 2 Hydroxylgruppen aufweist, wobei das Polyäthertriol wenigstens 40 Gew.-% des gesamten Polyolgehalts ausmacht, und einer kleineren Menge eines Siloxan-Blockcopolymerisats mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 4 000, einem Siloxangehalt von etwa 25 bis etwa 90 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisatgewicht, und einem Oxyäthylengehalt von wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Copolymerisat vorliegenden Oxyalkylengruppen, wobei die Siloxanblöcke im wesentlichen aus Gruppen der Formel:



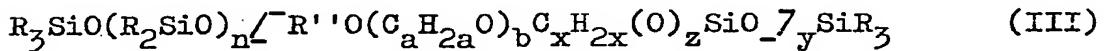
in der b einen Wert von 1 bis 3 einschließlich hat und R aus der Gruppe, bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Gruppen  $-\text{R}'-(\text{R}'')_n-\text{X}$ , worin R' eine zweiwertige, organische unmittelbar an das Siliciumatom gebundene Gruppe, R'' eine Oxyalkylengruppe, X eine einwertige organische kettenabschließende Gruppe und n 0 oder

eine ganze Zahl bedeuten, zusammengesetzt ist, mit der Maßgabe, daß das Copolymerisat (1) wenigstens eine Gruppe der Formel (I) enthält, in der wenigstens eine Gruppe R die Gruppe  $-R'-(R'')_n-X$  ist, (2) wenigstens eine Gruppe der Formel (I) enthält, in der b gleich 2 ist und beide Gruppen R einwertige Kohlenwasserstoffe sind, besteht.

23) Zubereitung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polyäthertriol etwa 60 bis 90 Mol-% primäre Hydroxylgruppen enthält und ein Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 7 000 hat und das Siloxan-Blockcopolymerisat ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2 500 hat und einen Siloxangehalt von etwa 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Blockcopolymerisat, aufweist.

24) Zubereitung nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat die Formel:

R



hat, in der z einen Wert von 0 oder 1, m einen Wert von 1 bis 15 einschließlich, y einen Wert von 1 bis 10 einschließlich, a einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, x einen Wert von 2 bis 4 einschließlich und b einen Wert von 0 bis 20 haben, R'' ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, /aryl-, Carbamyl- oder Carbonatgruppe und R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeuten.

BAD ORIGINAL

25) Zubereitung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat der Formel III als Gruppen R Methylgruppen enthält.

26) Zubereitung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat der Formel III als Gruppen R und R' Methylgruppen aufweist und in der Formel z gleich 1, n gleich 2 bis 7 einschließlich, y 2 bis 6 einschließlich, a gleich 2 bis 3 einschließlich und b gleich 3 bis 10 einschließlich sind.

27) Zubereitung nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem eine kleine Menge eines Amin-Katalysators enthält.

28) Zubereitung zur Anwendung in dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie <sup>haupt-</sup> / sächlich aus einer Hauptmenge Wasser und einer kleinen Menge eines Amin-Katalysators sowie einer kleinen Menge eines organischen oberflächenaktiven Mittels sowie einer kleinen Menge eines Siloxan-Blockcopolymerisats mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 4 000 und einem Siloxangehalt von etwa 25 bis etwa 95 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisatgewicht, und einen Oxyäthylengehalt von wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Copolymerisat vorliegenden Oxyalkylengruppen, wobei die Siloxanblöcke des Copolymerisats im wesentlichen aus Gruppen der Formel:

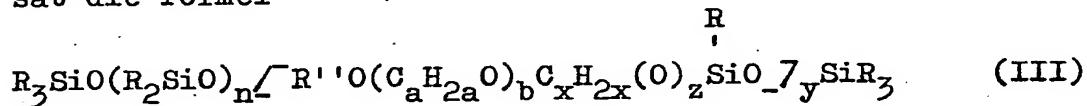


in der b einen Wert von 1 bis 3 einschließlich bedeutet und R aus der Gruppe bestehend aus einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen und Gruppen  $-R'-(R'')_n-X$ , worin R' eine zweiwertige,

organische, unmittelbar an das Siliciumatom gebundene Gruppe, R'' eine Oxyalkylengruppe, X eine einwertige organische kettenabschließende Gruppe und n 0 oder eine ganze Zahl bedeuten, zusammengesetzt ist, mit der Maßgabe, daß das Copolymerisat (1) wenigstens eine Gruppe der Formel (I) enthält, in der wenigstens eine Gruppe R die Gruppe  $-R'-(R'')_n-X$  ist und (2) wenigstens eine Gruppe die Formel (I) enthält, in der b gleich 2 ist und beide Gruppen R einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, besteht.

29) Zubereitung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2500 hat und einen Siloxangehalt von etwa 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, hat,

30) Zubereitung nach Anspruch 28 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat die Formel

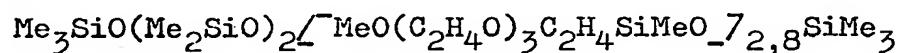


besitzt, in der z einen Wert von 0 oder 1, m einen Wert von 1 bis 15 einschließlich, y einen Wert von 1 bis 10 einschließlich, a einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, x einen Wert von 2 bis 4 einschließlich, b einen Wert von 0 bis 20 einschließlich haben, R'' ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Carbamyl- oder Carbonatgruppe bedeutet und R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist.

31) Zubereitung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel III des Siloxan-blockcopolymerisats R eine Methylgruppe bedeutet.

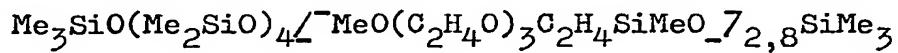
32) Zubereitung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel III des Siloxan-blockcopolymerisats R und R' Methylgruppen sind, z gleich 1, n gleich 2 bis 7 einschließlich, y gleich 2 bis 6 einschließlich, a gleich 2 bis 3 einschließlich und b gleich 3 bis 10 einschließlich sind.

33) Zubereitung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat die Formel:



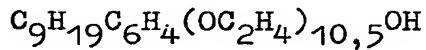
besitzt.

34) Zubereitung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Siloxan-Blockcopolymerisat die Formel:



besitzt.

35) Zubereitung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß das organische oberflächenaktive Mittel die Formel:



besitzt.

36) Kaltgehärteter Polyätherurethanschaumstoff, der nach dem Verfahren von Anspruch 1 bis 21 hergestellt worden ist.  
78XXIV

ORIGINAL INSPECTED

209818/1135